SITZUNG VOM 27. JULI 1854.

Eingesendete Abhandlungen.

Über die chinesischen Gelbschoten.

Von **M. v. Orth.**

Unter dem Namen chinesischer Gelbschoten oder Wongski kommen Früchte einer unbekannten Pflanze aus China nach Europa. Diese Früchte sollen von einer Gentiana abstammen. Einige behaupten, dass es Früchte einer Gardenia, Andere Früchte einer Scitaminee seien. Auch wurden zwei Untersuchungen dieser Früchte publicirt. Herr Prof. Rochleder erhielt vom Herrn Apotheker Dittrich solche Gelbschoten und ich übernahm über Aufforderung des Ersteren deren Untersuchung in seinem Laboratorium.

Die Früchte wurden zerstossen und so lange mit erneuten Mengen Weingeist von 40° ausgekocht, als derselbe dabei merklich gelb gefärbt wurde. Diese vereinigten weingeistigen Auszüge wurden in einer Retorte im Wasserbade in einer Atmosphäre von Kohlensäure concentrirt. Beim Erkalten, mehr noch auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine kleine Menge flüssigen Fettes ab, welches durch ein nasses Filter von der Flüssigkeit getrennt wurde. Die so gereinigte, schön rothgelbe Lösung wurde mit Bleizuckerlösung vermischt, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt und die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt. Das Schwefelblei hält den Farbestoff grösstentheils zurück, und wird zur Gewinnung desselben aufbewahrt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird abermals mit Bleizucker gefällt und der entstandene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die neue Menge Schwefelblei hält den letzten Rest des Farbestoffes zurück, in der Flüssigkeit ist die eisengrünende Gerbsäure enthalten. Durch Eindampfen ihrer blassgelblich gefärbten, wässerigen Lösung in einer Atmosphäre von Kohlensäure

und Trocknen des Rückstandes im Vacuo erhielt man eine amorphe, bräunlich-gelbliche Masse.

0·241 Substanz gaben 0·4015 Kohlensäure und 0·129 Wasser.

0·197 Substanz liessen 0·0085 oder 4·31% Asche.

In 100 Theilen nach Abzug der Asche:

				Berechnet.		Gefunden.
46 Äquiv. Kohlenstoff	=	276	—	47·26	—	47·47
36 „ Wasserstoff	=	36	—	6·16	—	6·22
34 „ Sauerstoff	=	272	—	46·58	—	46·31
		584	—	100·00	—	100·00

Ein Theil der Gerbsäurelösung wurde erwärmt und mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, der ins Graulich-grünliche ziehende gelbe Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet.

0·392 Salz gaben 0·329 Kohlensäure und 0·0825 Wasser.

0·3267 „ „ 0·1875 Bleioxyd oder 57·39% PbO.

0·1324 „ „ 0·076 „ „ 57·40% PbO.

Dies entspricht nahe der Formel $C_{46}H_{28}O_{26} + 6\ PbO$, welche verlangt:

				Berechnet.		Gefunden.
46 Äquiv. Kohlenstoff	=	276	—	23·3	—	22·89
28 „ Wasserstoff	=	28	—	2·3	—	2·34
26 „ Sauerstoff	=	208	—	17·7	—	17·38
6 „ Bleioxyd	=	670·428	—	56·7	—	57·39
		1182·428	—	100·0	—	100·00

Nach Abzug des Bleioxydes berechnet sich folgende Zusammensetzung:

				Berechnet.		Gefunden.
46 Äquiv. Kohlenstoff	=	276	—	53·91	—	53·71
28 „ Wasserstoff	=	28	—	5·47	—	5·50
26 „ Sauerstoff	=	208	—	40·62	—	40·79
		512	—	100·00	—	100·00

Die im Vacuo getrocknete Säure enthält also 8 Äquiv. Wasser.

$$C_{46}H_{28}O_{26} + 8HO = C_{46}H_{36}O_{34}.$$

Die mit Bleizuckerlösung von Gerbsäure und Farbstoffen befreite Flüssigkeit gibt mit Salzsäure erwärmt zuerst einen geringen braunen Niederschlag, der durch ein Filter entfernt wird und dann bis zum

Kochen erhitzt, Flocken eines dunkelgrünen Körpers, der in allen Eigenschaften die grösste Ähnlichkeit mit dem grünen Zersetzungs-producte hat, welches bei der Einwirkung von Säuren auf die Rubichlorsäure der Stellatae entsteht. Auch die Zusammensetzung ist eine ganz ähnliche.

Er wurde mit Wasser gewaschen, im Vacuo getrocknet zur Analyse verwendet.

0·084 Substanz gaben 0·2169 Kohlensäure und 0·046 Wasser.

0·017 „ liessen 0·001 Asche oder 5·88%.

Dies gibt nach Abzug der Asche:

			Berechnet.	Gefunden.
48 Äquiv.	Kohlenstoff	= 288	— 74·81	— 74·82
25 „	Wasserstoff	= 25	— 6·49	— 6·46
9 „	Sauerstoff	= 72	— 18·70	— 18·72
		385	— 100·00	— 100·00

Diesen kleinen Mengen von diesem Körper ist es zuzuschreiben, dass kein Versuch angestellt wurde, die Substanz zu isoliren, welche durch die Einwirkung der Salzsäure dieses grüne Product liefert.

Die sämmtlichen Mengen von Schwefelblei, welche auf die oben angegebenen Weisen entstanden waren, wurden mit 40° Weingeist ausgekocht, die Lösung heiss filtrirt und in einem Strome von Kohlensäuregas im Wasserbade auf ein Viertel des Volumens eingeengt. Der Rückstand wurde dann über Schwefelsäure im Vacuo zur Syrupsdicke gebracht. Diese Masse von der Farbe des doppelt chromsauren Kali wurde wiederholt mit Äther geschüttelt, so lange dieser dadurch gelb gefärbt wurde. Der Äther wurde verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt. Der rothgelbe in Wasser unlösliche Rückstand wurde bei 100° C. getrocknet zur Analyse verwendet. Die Menge dieses harzartigen Farbestoffes ist äusserst gering.

0·225 Farbestoff gaben 0·508 Kohlensäure und 0·1355 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet:

			Berechnet.	Gefunden.
80 Äquiv.	Kohlenstoff	= 480	— 61·78	— 61·55
49 „	Wasserstoff	= 49	— 6·31	— 6·66
31 „	Sauerstoff	= 248	— 31·91	— 31·79
		777	— 100·00	— 100·00

$$C_{80}H_{49}O_{31} = 2(C_{40}H_{24}O_{15}) + HO.$$

Der in Äther unlösliche Theil des Farbestoffes gibt an kochenden, absoluten Alkohol eine sehr geringe Menge eines gelben Farbestoffes ab, der in keiner hinreichenden Menge erhalten werden konnte um weitere Versuche oder eine Analyse davon anzustellen. Der auch in Alkohol unlösliche Antheil beträgt die grösste Menge des Farbestoffes, obwohl auch seine Menge im Verhältniss zur Masse der Früchte nur unbedeutend ist. Er enthält viel von feuerbeständigen Bestandtheilen, die als Kalk und etwas Eisenoxyd nach dem Einäschern erkannt wurden. Die geringe Menge dieses Körpers liess keine Versuche zu, ihn rein von diesen Mineral-Bestandtheilen darzustellen.

Bei 100° C. getrocknet, wurde diese schön gelbe, amorphe, in Alkohol und Äther unlösliche Masse zur Analyse verwendet.

0·2373 Substanz gaben 0·392 Kohlensäure und 0·14 Wasser.

0·550 Substanz gaben 0·06 feuerbeständigen Rückstand oder 10·91%.

Dies entspricht, nach Abzug der Asche, folgender Zusammensetzung:

				Berechnet.		Gefunden.
40 Äquiv. Kohlenstoff	=	240	—	50·63	—	50·57
34 „ Wasserstoff	=	34	—	7·17	—	7·35
25 „ Sauerstoff	=	200	—	42·20	—	42·08
		474	—	100·00	—	100·00

$$C_{40}H_{34}O_{25} = C_{40}H_{24}O_{15} + 10HO.$$

Die mit Alkohol erschöpften Gelbschoten wurden mit Wasser ausgekocht und das Decoct durch Abdampfen concentrirt. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich eine Gallertmasse ab, die durch ein Leinwandfilter von der weingeistigen Flüssigkeit getrennt wurde. Durch Pressen zwischen Leinwand entfernt man so viel als möglich die Mutterlauge, löst die Gallerte in Wasser, setzt Thierkohle zu und kocht. Die von der Thierkohle abfiltrirte Lösung der Gallerte wird mit Salzsäure versetzt und dann durch Alkohol die Gallerte wieder gefällt. Die ausgeschiedenen Flocken würden leicht das Filter verstopfen, wenn die Flüssigkeit, in der sie suspendirt sind, nicht erhitzt wird, dadurch werden sie weniger voluminös und das Filtriren geht rascher von Statten. Man wäscht mit Alkohol bis keine Spur Salzsäure in der ablaufenden Flüssigkeit enthalten ist, presst zwischen Leinwand und trocknet im Wasserbade. Bei 100° C. getrocknet, wurde die Gallerte zur Analyse verwendet.

0·340 Substanz gaben 0·52 Kohlensäure und 0·1626 Wasser.
0·1266 „ liessen 0·001 Asche oder 0·79%.

Nach Abzug der Asche berechnet sich folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.
32 Äquiv.	Kohlenstoff	= 192	— 42·10	— 42·04
24 „	Wasserstoff	= 24	— 5·26	— 5·36
30 „	Sauerstoff	= 240	— 52·64	— 52·60
		456	— 100·00	— 100·00

$C_{32}H_{34}O_{30}$ oder $C_{64}H_{48}O_{60}$ unterscheidet sich vom Pectin (nach Fremy = $C_{64}H_{48}O_{64}$) durch einen etwas geringeren Sauerstoffgehalt.

Die weingeistige Mutterlauge, aus welcher sich die Gallerte abgeschieden hatte, wurde mit Bleizuckerlösung ausgefällt und der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser übergossen, dem etwas Essigsäure zugesetzt war. Die saure Lösung wurde abfiltrirt, das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die vom Schwefelblei getrennte Gerbsäurelösung im Wasserbade concentrirt; der Rückstand bei 100° C. getrocknet.

Diese Gerbsäure gab bei der Analyse folgendes Resultat:

I. 0·3959 Säure gaben 0·6622 Kohlensäure und 0·1775 Wasser.
0·705 „ „ 0·095 Asche oder 13·47%.
II. 0·2383 „ „ 0·398 Kohlensäure und 0·1094 Wasser.

In 100 Theilen nach Abzug der Asche:

			Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
46 Äquiv.	Kohlenstoff	= 276	— 52·98	— 52·73	— 52·62
29 „	Wasserstoff	= 29	— 5·56	— 5·75	— 5·86
27 „	Sauerstoff	= 216	— 41·46	— 41·52	— 41·52
		521	— 100·00	— 100·00	— 100·00

$$C_{46}H_{29}O_{27} = C_{46}H_{28}O_{26} + HO.$$

$C_{46}H_{28}O_{26}$ ist aber die Zusammensetzung der an Bleioxyd gebundenen Säure.

Die wasserfreie Gerbsäure ist daher = $C_{46}H_{28}O_{26}$.
Das Hydrat der Gerbsäure....... = $C_{46}H_{28}O_{26} + HO$.
Die im Vacuo getrocknete Säure .. = $C_{46}H_{28}O_{26} + HO + 7$ Aq.

Ob diese Säure ein gepaartes Kohlehydrat ist, konnte aus Mangel an Substanz nicht untersucht werden. Die Säure ist dem Äsculin homolog: $C_{42}H_{24}O_{26} + 4CH = C_{46}H_{28}O_{26}$.

Über Thuja occidentalis.

Von A. Kawalier.

Ich habe vor einem Jahre eine Untersuchung von *Pinus sylvestris* veröffentlicht und lasse hier die Beschreibung der Versuche folgen, welche ich auf Veranlassung des Professors Rochleder in seinem Laboratorium mit *Thuja occidentalis* angestellt habe. Die Resultate derselben zeigen die grösste Übereinstimmung in der Zusammensetzung der *Abietinae* und *Cupressinae*.

Die grünen Theile der Thuja wurden mit 40° Weingeist ausgekocht, das weingeistige, stark grün gefärbte Decoct trübt sich beim Erkalten. Es scheiden sich voluminöse, gelbe Flocken einer wachsartigen Materie aus, die auf einem Filter gesammelt wurden. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade der Destillation unterworfen. Nachdem der grösste Theil des Weingeistes abdestillirt ist, wird dem Rückstande Wasser zugesetzt und die Destillation fortgeführt, bis aller Weingeist übergegangen ist.

Die überdestillirte, alkoholhaltige Flüssigkeit ist gelblich gefärbt und riecht eigenthümlich. Farbe und Geruch rühren von dem ätherischen Öle der Thuja her. Der Rückstand im Destillirgefässe besteht aus einer trüben, wässerigen Flüssigkeit und einer darin untersinkenden, grünen, klebrigen Harzmasse.

Die wässerige Flüssigkeit wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt; sie gibt mit Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag, in dem eine gelbe, krystallisirbare Gerbsäure enthalten ist. Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gibt, mit Bleiessig kochend heiss gefällt, einen schmutzig-gelben Niederschlag, der, nebst Spuren einer Säure, die Citronsäure zu sein scheint, eine amorphe Gerbsäure enthält.

Die von diesem zweiten Bleisalze abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff von ihrem Bleigehalte befreit und die klare Lösung vom Schwefelblei abfiltrirt. Sie enthält Zucker und einen Bitterstoff.